



UNEXAMINED JAPANESE PATENT PUBLICATION No. 317003/2002

Title of the Invention

PROCESS FOR PREPARING FLUORINE-CONTAINING
POLYMER LATEX

Application No.

121552/2001

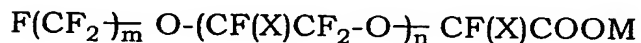
Filing date

April 19, 2001

[Abstract]

[Problem] There is provided a fluorine-containing polymer latex providing a fluorine-containing polymer material being excellent in mechanical properties of a molded article.

[Means to Solve] The preparation process of a fluorine-containing polymer latex comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin solely or a fluorine-containing olefin and other monomer in an aqueous medium in the presence of at least one of fluorine-containing surfactants represented by the formula (I):

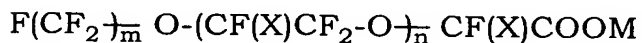


wherein X is fluorine atom or a linear or branched lower perfluoroalkyl group; -COOM is a carboxylic acid salt; m is an integer of from 3 to 10; n is 0, 1 or 2. There are also provided a molding material and dispersion comprising a tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer, polytetrafluoroethylene or fluoro elastomer which are obtained by the

above-mentioned preparation process.

[Claims]

1. A process for preparing a fluorine-containing polymer latex which comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin solely or a fluorine-containing olefin and other monomer in an aqueous medium in the presence of at least one of fluorine-containing surfactants represented by the formula (I):



wherein X is fluorine atom or a linear or branched lower perfluoroalkyl group; -COOM is a carboxylic acid salt; m is an integer of from 3 to 10; n is 0, 1 or 2.

2. The preparation process of Claim 1, wherein said carboxylic acid salt represented by -COOM is an alkali metal salt, ammonium salt or lower alkylamine salt.

3. The preparation process of Claim 1 or 2, wherein said fluorine-containing olefin is tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and/or perfluoro(alkyl vinyl ether), and an obtained fluorine-containing polymer is a tetrafluoroethylene copolymer.

4. The preparation process of Claim 3, wherein the emulsion-polymerization is initiated by adding at least one of the fluorine-containing surfactants of Claim 1 or 2 in an amount of from 0.001 to 5.0 % by weight based on the aqueous medium at initiating the polymerization.

5. The preparation process of Claim 1 or 2, wherein said fluorine-containing olefin is a monomer mixture of two or more of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, chlorotrifluoroethylene and perfluoro(alkyl vinyl ether), and an obtained fluorine-containing copolymer is a fluoro elastomer.

6. The preparation process of Claim 5, wherein the emulsion-polymerization is initiated by adding at least one of the fluorine-containing surfactants of Claim 1 or 2 in an amount of from 0.001 to 20.0 % by weight based on the aqueous medium at initiating the polymerization.

7. The preparation process of Claim 1 or 2, wherein said fluorine-containing olefin is tetrafluoroethylene, and an obtained fluorine-containing polymer is polytetrafluoroethylene.

8. The preparation process of Claim 7, wherein the emulsion-polymerization is initiated by adding at least one of the fluorine-containing surfactants of Claim 1 or 2 in an amount of from 0.001 to 0.5 % by weight based on the aqueous medium at initiating the polymerization.

9. A fluorine-containing polymer powder obtained by coagulating or agglomerating fluorine-containing polymer particles from a fluorine-containing polymer latex obtained by the preparation process of any of Claims 1 to 8.

10. An aqueous dispersion of fluorine-containing polymer obtained by subjecting the fluorine-containing polymer latex obtained by the preparation process of any of Claims 1 to 8 to concentrating or

dispersion stabilizing treatment.

[Detailed Description of the invention]

[0001]

[Industrial Field] The present invention relates to a process for preparing a fluorine-containing polymer latex which comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin in an aqueous medium in the presence of a specific fluorine-containing surfactant.

[0002]

[Prior Art] When preparing a fluorine-containing polymer latex by emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin as a monomer in an aqueous dispersion, it is essential that a surfactant (emulsifying agent) is present in a polymerization system, and various surfactants have been proposed and used.

[0003] It is known that those surfactants have an adverse effect on various characteristics of an obtained fluorine-containing polymer, for example, characteristics of a powder and mechanical properties of a molded article (JP52-52984A, JP57-164199A, JP11-246607A, JP11-512133A, etc.).

[0004]

[Problem to be Solved by the Invention] An object of the present invention is to provide a process for preparing a fluorine-containing polymer latex by emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin by using a specific fluorine-containing surfactant, thereby providing a fluorine-containing polymer material being excellent in mechanical properties of a molded article.

[0005]

[Means to Solve the Problem] Namely, the present invention relates to a process for preparing a fluorine-containing polymer latex which comprises emulsion-polymerizing a fluorine-containing olefin solely or a

fluorine-containing olefin and other monomer in an aqueous medium in the presence of at least one of fluorine-containing surfactants represented by the formula (I):

[0006]



[0007] wherein X is fluorine atom or a linear or branched lower perfluoroalkyl group; -COOM is a carboxylic acid salt; m is an integer of from 3 to 10; n is 0 or 1.

[0008] Examples of the preferred carboxylic acid salt represented by -COOM are an alkali metal salt, ammonium salt and lower alkylamine salt.

[0009] The fluorine-containing olefin used for the emulsion polymerization are tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropylene (HFP) and/or perfluoro(alkyl vinyl ether) (PAVE), which are suitable for producing a latex of TFE copolymer (hereinafter "FEP" is typically referred to as TFE copolymer).

[0010] FEP has heat resistance, chemical resistance and electrical properties equal to those of polytetrafluoroethylene (hereinafter referred to as "PTFE") which is a homopolymer of TFE, and has melt flowability which cannot be recognized in PTFE. Therefore FEP can be processed by melt-processing method such as compression molding, extrusion molding, injection molding, fluid bed molding and the like and has been used in various applications.

[0011] Example of other preferred fluorine-containing olefin is TFE, and the preparation process of the present invention is also suitable for preparation of PTFE latex which is a homopolymer of TFE.

[0012] In the present invention, PTFE encompasses not only a TFE homopolymer but also a modified PTFE prepared by copolymerizing

other comonomer in a small amount not imparting melt-flowability. Examples of such a comonomer are hexafluoropropylene (HFP), chlorotrifluoroethylene, perfluoro(alkyl vinyl ether) (PAVE), perfluoro(alkoxy vinyl ether), trifluoroethylene, perfluoroalkylethylene and the like. A proportion of copolymerizing comonomers varies depending on kind of comonomers. For example, when perfluoro(alkyl vinyl ether) or perfluoro(alkoxy vinyl ether) is used as a comonomer, an amount thereof is usually up to 2 % by weight, preferably from 0.01 to 1 % by weight.

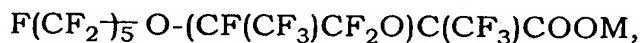
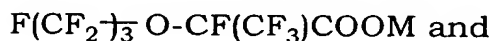
[0013] It is preferable that in the case of FEP, the above-mentioned fluorine-containing surfactant is added in an amount of from 0.001 to 5.0 % by weight, preferably from 0.01 to 2.0 % by weight based on an aqueous medium at initiating the polymerization. In the case of polymerizing PTFE, it is preferable that the surfactant is added in an amount of from 0.001 to 0.5 % by weight, preferably from 0.01 to 0.3 % by weight based on an aqueous medium at initiating the polymerization.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The present invention is characterized by use of the specific fluorine-containing surfactant represented by the above-mentioned formula (I).

[0015] In the present invention, non-limiting examples of the particularly preferred fluorine-containing surfactant are those mentioned below.

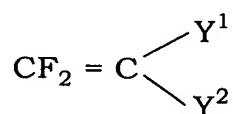
[0016]



[0017] wherein M is an alkali metal, ammonium ion or lower alkylamine constituting sulfonic acid salt.

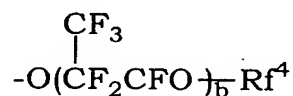
[0018] The fluorine-containing olefin which is a monomer polymerized in the preparation process of the present invention is a monomer represented by the formula (1):

[0019]



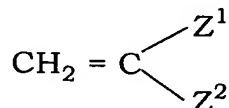
[0020] wherein Y^1 is F, Cl, H or CF_3 ; Y^2 is F, Cl, H, Rf^3 , in which Rf^3 is a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms, or

[0021]



[0022] wherein Rf^4 is a perfluoroalkyl group having 1 to 6 carbon atoms, b is 0 or an integer of from 1 to 5, or
a monomer represented by the formula (2):

[0023]

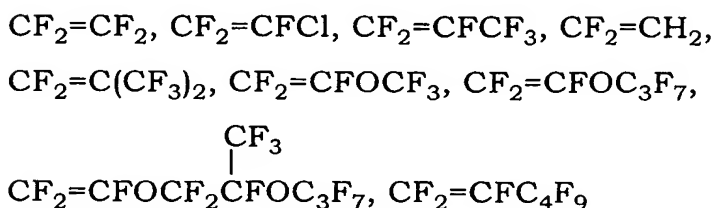


[0024] wherein Z^1 is F, H, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms; Z^2 is H, Cl, an alkyl

group having 1 to 6 carbon atoms or $-(CF_2)_d-Z^3$, in which d is an integer of from 1 to 10, Z^3 is F or H. At least one of those monomers is subjected to polymerization.

[0025] Examples of preferred monomer of the formula (2) are:

[0026]

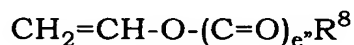


[0027] and the like.

[0028] Examples of preferred monomer of the formula (3) are, for instance, $CH_2=CHF$, $CH_2=CFCF_3$, $CH_2=CHCF_3$, $CH_2=C(CF_3)_2$, $CH_2=CHC_4F_9$, $CH_2=CF(CF_2)_3-H$ and the like.

[0029] In the present invention, those fluorine-containing olefins can be polymerized solely or copolymerized with each other or copolymerized with an ethylenic unsaturated non-fluorine-containing monomer.

[0030] Examples of the ethylenic unsaturated non-fluorine-containing monomer are, for instance, alkyl vinyl ethers or vinyl esters represented by the formula:

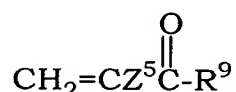


wherein R^8 is an aliphatic group having 1 to 17 carbon atoms, an alicyclic group having 3 to 17 carbon atoms or a fluoroalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, e is 0 or 1. Examples thereof are, for instance, methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, cyclohexyl

vinyl ether, 2,2,2-trifluoroethyl vinyl ether, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl vinyl ether, 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl vinyl ether, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl pivalate, vinyl versatate, vinyl cyclohexane carboxylate and the like.

[0031] Further there are compounds represented by the formula:

[0032]



[0033] wherein Z^5 is H, Cl, F, CH_3 or CF_3 ; R^9 is H, Cl, F, an aliphatic group having 1 to 17 carbon atoms, an alicyclic group having 3 to 17 carbon atoms or a fluoroalkyl group having 1 to 20 carbon atoms. Examples thereof are, for instance, isobutyl acrylate, methyl acrylate, ethyl methacrylate, 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl- α -fluoroacrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoropentyl- α -trifluoromethylacrylate, cyclohexyl acrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,15-nonacosafuoropentadecylacrylate, octyl- α -chloroacrylate, octadecylacrylate and the like.

[0034] Also there can be used compounds represented by the formula:



wherein Z^6 is chlorine atom or an alkoxy group having 1 to 8 carbon atoms. Examples thereof are, for instance, allyl chloride, allyl methyl ether, allyl isopropyl ether, allyl octyl ether and the like.

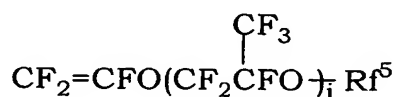
[0035] In addition, there are styrene, styrene derivatives, dialkyl maleates and the like.

[0036] Also there can be copolymerized fluorine-containing or non-fluorine-containing monomers having functional group described in WO95/33782 such as hydroxyl, carboxyl, carboxylic acid ester, epoxy, thiol or the like.

[0037] The preferred structure of the fluorine-containing polymer obtained in the present invention is roughly classified into two groups. One is a structure mainly comprising tetrafluoroethylene (TFE) or chlorotrifluoroethylene (CTFE) as a fluorine-containing olefin, and another one is a structure mainly comprising vinylidene fluoride (VdF). Namely, the first group is a fluorine-containing polymer comprising TFE or CTFE as an essential component and obtained by copolymerizing other copolymerizable monomer as case demands.

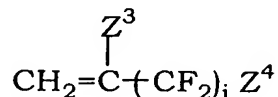
[0038] In the above-mentioned polymer, examples of particularly preferred other copolymerizable monomer are VdF, HFP, hexafluoroisobutene, perfluorovinylethers (PAVE) represented by the formula:

[0039]



[0040] wherein Rf^5 is a perfluoroalkyl group having 1 to 6 carbon atoms; j is 0 or an integer of from 1 to 5, fluorine-containing olefins represented by the formula:

[0041]



[0042] wherein Z^3 is H or F; Z^4 is H or F; i is an integer of from 1 to 10, ethylene, propylene, 1-butene, isobutene and the like. Particularly HFP and PAVE are preferred.

[0043] Further examples of the fluorine-containing polymer mainly comprising TFE or CTFE are TFE homopolymer (PTFE), a copolymer (FEP) of TFE, HFP and as case demands, a small amount of PAVE, a copolymer (PFA) of TFE and PAVE (not more than 10. % by mole), a copolymer (E(C)TFE) of TFE or CTFE, ethylene and as case demands, a copolymerizable fluorine-containing olefin, an elastomeric copolymer prepared by copolymerizing TFE with propylene, an elastomeric copolymer prepared by copolymerizing TFE with perfluorovinylethers (not less than 15 % by mole) and the like.

[0044] Among the PFA copolymers, preferred is a copolymer comprising 95 to 99.7 % by mole of TFE and from 0.3 to 5.0 % by mole of perfluorovinylether represented by the formula:



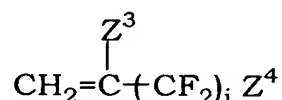
wherein Rf^{12} is a perfluoroalkyl group having 1 to 6 carbon atoms.

[0045] Also preferred FEP is a copolymer comprising 89.5 to 96.7 % by mole of TFE, 3.3 to 10.5 % by mole of HFP and 0 to 2.0 % by mole of PAVE.

[0046] A preferred process for preparing FEP latex is a seed polymerization process in which first, seed particles of FEP having a small particle size are prepared and then emulsion polymerization is carried out in an aqueous polymerization medium containing seed particles dispersed therein, aiming at the above-mentioned composition of FEP. A merit of the seed polymerization is that since the number of particles being present in the final product, namely FEP latex can be determined by a particle size of seed particles and a weight percent of the

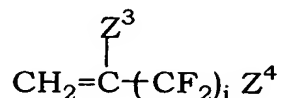
latex, the particle size in the latex can be controlled in preparing FEP.
[0047] Also a preferred E(C)TFE copolymer is a copolymer comprising 30 to 70 % by mole of TFE or CTFE, 30 to 70 % by mole of ethylene and 0 to 15 % by mole of fluorine-containing olefin as the third component. Examples of the fluorine-containing olefin as the third component are fluorine-containing olefins represented by the formula:

[0048]



[0049] wherein Z^3 is H or F; Z^4 is H or F; i is an integer of from 1 to 10, perfluorovinylethers, HFP, hexafluoroisobutylene and the like. Particularly preferred are:

[0050]



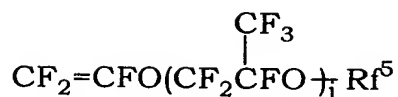
[0051] wherein Z^3 , Z^4 and i are as defined above, and hexafluoroisobutylene.

[0052] One of the elastomeric copolymers mainly comprising TFE is a copolymer comprising 40 to 70 % by mole of TFE and 30 to 60 % by mole of propylene. In addition, other copolymerizable component, for example, VdF, HFP, CTFE, perfluorovinylethers or the like can be contained in an amount of not more than 20 % by mole.

[0053] Another elastomeric polymer is a polymer comprising TFE and perfluorovinylethers, which is a polymer comprising 40 to 85 % by mole

of TFE and 15 to 60 % by mole of perfluorovinylethers represented by the formula:

[0054]



[0055] wherein Rf⁵ is a perfluoroalkyl group having 1 to 6 carbon atoms; j is 0 or an integer of from 1 to 5.

[0056] The preferred fluorine-containing polymers of the second group which are prepared by the preparation process of the present invention are polymers mainly comprising VdF.

[0057] Namely, the fluorine-containing polymers are copolymers comprising VdF as an essential component and obtained by further copolymerizing other monomer as case demands. Those polymers contain not less than 40 % by mole of VdF.

[0058] Examples of other preferred copolymerizable monomer in the VdF polymer are TFE, CTFE, HFP, hexafluoroisobutene and perfluorovinylethers.

[0059] Examples of the preferred fluorine-containing polymer mainly comprising VdF are VdF homopolymer (PVdF), VdF/TFE copolymer, VdF/HFP copolymer, VdF/TFE/HFP copolymer, VdF/TFE/CTFE copolymer and the like.

[0060] Those fluorine-containing polymers mainly comprising VdF can be formed into resinous or elastomeric polymers by selecting kind and amount of other monomer component to be copolymerized or by determining whether or not other monomer component is used.

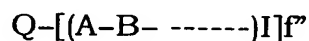
[0061] Among them, examples of the preferred resinous VdF polymer are VdF/TFE (50 to 99/1 to 50 % by mole ratio) copolymer, VdF/TFE/HFP

(45 to 99/0 to 45/1 to 10 % by mole ratio) copolymer, VdF/TFE/CTFE (50 to 99/0 to 30/1 to 20 % by mole ratio) copolymer and the like.

[0062] Also example of the preferred elastomeric VdF copolymer is one comprising 40 to 90 % by mole of VdF, 0 to 30 % by mole of TFE and 10 to 50 % by mole of HFP.

[0063] Further the fluorine-containing polymer encompasses a fluorine-containing segmented polymer disclosed in JP61-49327B.

[0064] This fluorine-containing segmented polymer basically comprises, as essential components, iodine atom released from an iodide compound having iodine atom bonded to carbon atom, a residue remaining after releasing the iodine atom from the iodide compound and at least two polymer chain segments being present between the iodine atom and the residue (at least one of them is a fluorine-containing polymer chain segment). In other words, the fluorine-containing segmented polymer basically comprises, as essential components, a continuation chain comprising at least two polymer chain segments (at least one of them is a fluorine-containing polymer chain segment), iodine atoms released from iodide compounds which are present at both ends of the connected chain and have iodine atom bonded to carbon atom and a residue remaining after releasing the iodine atom from the iodide compound. Namely a typical structure of the fluorine-containing segmented polymer can be represented by the following formula:



wherein Q is a residue remaining after releasing the iodine atom from the iodide compound; A-B- ----- represent the respective polymer chain segments (at least one of them is a fluorine-containing polymer chain segment); I is iodine atom released from the iodide compound, f'' represents the number of bonds of Q.

[0065] A suitable range of molecular weight of the fluorine-containing polymer obtained in the present invention varies depending on kind, application and use of the polymer and is not limited particularly. For example, for molding applications, generally a too low molecular weight is not preferred from the viewpoint of mechanical strength of the fluorine-containing polymer. A number average molecular weight is usually not less than 2,000, particularly preferably not less than 5,000. Also from the viewpoint of moldability, a too high molecular weight is not preferable, and a molecular weight is usually not more than 1,000,000, particularly preferably not more than 750,000.

[0066] Further among the examples of fluorine-containing polymer, in the case of the above-mentioned resinous copolymers mainly comprising TFE, for example, melt-processable fluorine-containing polymers such as PFA, FEP and ETFE, a melt flow rate thereof is 0.01×10^{-2} to 50×10^{-2} ml/sec, preferably 0.05×10^{-2} to 25×10^{-2} ml/sec, particularly preferably 0.1×10^{-2} to 10×10^{-2} ml/sec at a given temperature (for example, 372°C in PFA and FEP and 300°C in ETFE) at a given load (for example, 7 kg) depending on kind of the fluorine-containing polymer.

[0067] Also in the case of fluorine-containing polymers being soluble in a solvent such as DMF and THF which are elastomeric polymers mainly comprising TFE, VdF homopolymer and resinous or elastomeric polymers mainly comprising at least one of VdF, TFE, HFP and CTFE, a number average molecular weight measured based on polystyrene with GPC is from 2,000 to 1,000,000, preferably from 5,000 to 750,000, particularly preferably from 10,000 to 500,000.

[0068] Also the TFE homopolymer (PTFE) encompasses polymers in the form of oligomer, polymers generally called low molecular weight PTFE having a molecular weight of about 2,000 to about 1,000,000 and further high molecular weight polymers which cannot be melt-processed. A molecular weight of the high molecular weight PTFE cannot be

specified, but those having a molecular weight of from about 1,000,000 to about 10,000,000, at most about 20,000,000 can be prepared.

[0069] The fluorine-containing polymer latex of the present invention is prepared by emulsion polymerization.

[0070] For the emulsion polymerization, usually a radical initiator can be used as a polymerization initiator, and a water soluble initiator is used preferably. Examples thereof are inorganic initiators, for instance, persulfates such as ammonium persulfate, hydrogen peroxides, redox initiator obtained therefrom in combination of a reducing agent such as sodium hydrogen sulfite or sodium thiosulfate, initiators obtained therefrom by mixing a small amount of iron, ferrous salt, silver nitrate or the like; or organic initiators, for instance, dibasic acid peroxides such as disuccinic acid peroxide and diglutaric acid peroxide, azobisisobutylamidine dihydrochloride; and the like. Also known oil soluble initiators can be used.

[0071] The present invention is characterized in that the above-mentioned fluorine-containing surfactant of the formula (I) is used as a surfactant for the emulsion polymerization. A total adding amount thereof is from 0.001 to 20 % by weight, preferably from 0.01 to 10 % by weight based on the polymerization medium (aqueous medium).

[0072] Also as case demands, a hydrocarbon type anionic, cationic, nonionic or bataine surfactant can be used together.

[0073] Further if necessary, known chain transfer agent, pH buffer agent, pH regulator and the like can be used.

[0074] As the chain transfer agent, there can be used, for example, isopentane, n-hexane, cyclohexane, methanol, ethanol, tert-butanol, carbon tetrachloride, chloroform, methylene chloride, methyl chloride, fluorocarbon iodides (for example, CF_2I_2 , CF_3I , $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ and the like), etc.

[0075] The emulsion polymerization conditions of the present invention

are optionally selected depending on kind and components of the intended fluorine-containing polymer and kind of a polymerization initiator. A reaction temperature is usually from -20°C to 150°C , preferably from 5°C to 100°C , and a polymerization pressure is not more than 10 MPaG, preferably not more than 5 MPaG.

[0076] In the preparation of the fluorine-containing polymer of the present invention, a method of introducing each component (particularly monomer, initiator and chain transfer agent) in a polymerization tank is not limited particularly. There may be used a method of firstly introducing a total amount of each component to be used or a method of introducing a part or the whole of components continuously or dividedly into a polymerization tank.

[0077] The fluorine-containing polymer latex obtained in the present invention is a latex (aqueous emulsion) containing about 10 % by weight to about 40 % by weight, preferably from 20 % by weight to 40 % by weight of fluorine-containing polymer particles having a number average particle size of from about $0.01\ \mu\text{m}$ to about $1\ \mu\text{m}$, preferably from 0.01 to $0.7\ \mu\text{m}$, and a dispersing and emulsifying state of particles is stable.

[0078] In the case of FEP, a content of HFP in polymer particles is higher in the FEP latex obtained by the preparation process of the present invention than in FEP latex obtained by using ammonium perfluorooctanoate which is a conventional general-purpose emulsifying agent.

[0079] For coagulation and agglomeration, known methods can be used as they are. For example, there can be preferably employed a method of adding a coagulant (agglomerating agent) to a latex with stirring and then coagulating (agglomerating), a method of freezing and then thawing a latex to coagulate it (freeze-coagulation method), a method of coagulating only by mechanically stirring a latex at high speed (mechanical coagulation method), a method of spraying a latex through

a thin nozzle and at the same time, evaporating water (spray coagulation method) and the like method. As case demands, a coagulant aid may be added. A coagulated product may be dried by allowing to stay at room temperature or by heating up to 250°C.

[0080] The present invention also relates to an aqueous dispersion of fluorine-containing polymer, so-called dispersion obtained by subjecting the fluorine-containing polymer latex obtained by the preparation process of the present invention to concentration or dispersion stabilizing treatment.

[0081] For the concentration, known methods can be employed and the latex is concentrated to 40 to 60 % by weight depending on applications (for example, aqueous dispersion type coatings, binding agent for electrode, water repelling agent for electrode, etc.). Though there is a case where stability of the dispersion is lowered by the concentration, in that case, a dispersion stabilizing agent may be added. As such a dispersion stabilizing agent, the above-mentioned surfactants used in the present invention or other various surfactants may be added. Non-limiting examples of preferred dispersion stabilizing agent are nonionic surfactants such as polyoxyalkylether, particularly polyoxyethylene ethers such as polyoxyethylene alkylphenyl ether (for example, TRITON X-100 (trade name) available from Union Carbide Co., Ltd.), polyoxyethylene isotridecyl ether (DISPANOL TOC (trade name) available from NOF Corporation) and polyoxyethylene propyltridecyl ether.

[0082] Also an aqueous dispersion of fluorine-containing polymer having a long pot life can be prepared by the dispersion stabilizing treatment without concentration, depending on applications. Examples of the dispersion stabilizing agent are the same as above.

[0083] The latex, powder and aqueous dispersion obtained by the preparation process of the present invention are useful as a coating and

molding material for which fluorine-containing materials have been used and in addition, as a filter material, film material, lining material, tube material, etc., and also are useful as materials for a gasket, packing, filter membrane, bearing material, covering material for cable, binding agent for electrode, water repelling agent, impregnant for glass cloth, fuel hose, vibration-proof rubber and the like. The application thereof is not limited to them.

[0084]

[Example] The present invention is then explained by means of examples, but is not limited to them.

[0085] Firstly, methods of measuring MFR value and an amount of HFP in FEP particles which are prescribed in the present invention are explained below.

[0086] (a) MFR value

KAYNESS melt index tester model 4002 is used. According to ASTM-D-1238/JIS-K-7210, about 6 g of resin is poured in a 0.376 inch ID cylinder which is maintained at $372^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, followed by allowing to stand. After five minutes, when the temperature of the resin reached an equilibrium state, the resin is extruded at a piston load of 5,000 g through an orifice having a diameter of 0.0825 inch and a length of 0.315 inch. An average of MFR values measured three times at nearly the same time is used as the MFR value in g/10 min.

[0087] (b) Amount of HFP

An amount of HFP is calculated from a value measured by using a NMR analyzer.

[0088] Example 1

A 50-liter horizontal stainless steel autoclave equipped with a stirrer was previously evacuated and then was charged with 30 kg of deaerated distilled water and 5 kg of an aqueous dispersion of 10 % by weight of fluorine-containing surfactant $(\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4)$

(concentration of surfactant: 1.6 % by weight). Further thereto were added 5 kg of HFP monomer (liquid) and then a gaseous TFE/HFP monomer mixture (TFE:HFP = 89.2:9.8 (% by weight)), followed by gradually heating to 95°C with stirring. The inside pressure of the autoclave was increased to 1.5 MPaG at 95°C. Then 3.5 kg of an aqueous solution of ammonium persulfate (10 % by weight) as an initiator was introduced to initiate reaction. A gaseous TFE/HFP monomer mixture having the same proportion as above was supplied continuously to maintain the pressure of 1.5 MPaG. Forty minutes after, the stirring was stopped and un-reacted TFE and HFP monomers were collected to obtain 30.5 kg of FEP dispersion having a solid polymer content of 4.8 % by weight. This dispersion is called FEP dispersion containing FEP seed particles.

[0089] A part of the FEP dispersion was coagulated with nitric acid to obtain a white powder. The obtained FEP was one comprising TFE:HFP = 89.5:10.5 (mole ratio), and MFR could not be measured. An amount of HFP of the FEP was 15.3 % by weight.

[0090] Then the autoclave used above was previously evacuated, and was charged with 30 kg of deaerated distilled water and 1 kg of FEP dispersion containing FEP seed particles obtained above (concentration of surfactant: 550 ppm). Further the autoclave was charged with 18.1 kg of HFP monomer (liquid) and then a gaseous TFE/HFP monomer mixture (TFE:HFP = 90.2:9.8 (mole ratio)), followed by gradually heating to 95°C with stirring. The inside pressure of the autoclave was increased to 4.2 MPaG at 95°C.

[0091] Then 0.1 kg of an aqueous solution of ammonium persulfate (10 % by weight) was introduced to initiate reaction. Immediately after starting of the reaction, an aqueous solution of ammonium persulfate (10 % by weight) was continuously introduced at 1.1 g/min till completion of the reaction. Also after starting of the reaction, a gaseous

TFE/HFP monomer mixture having the same proportion as above was supplied continuously so that the pressure of a reaction system could be maintained at 4.2 MPaG. Polymerization was continued until a solid polymer content reached 20 % by weight. A reaction time was 62 minutes. Then un-reacted TFE and HFP monomers were collected and a latex was removed.

[0092] The FEP latex was coagulated with nitric acid to obtain a white powder. An amount of FEP after drying was about 8.0 kg.

[0093] A ratio (mole ratio) of TFE:HFP of the obtained FEP was 89.2:9.8, and MFR was 19.1 g/10 min. A proportion of HFP in FEP was 13.7 % by weight.

[0094] Comparative Example 1

The same autoclave as in Example 1 was previously evacuated and then was charged with 30 kg of deaerated distilled water and 5 kg of an aqueous dispersion of 10 % by weight of ammonium perfluorooctanoate ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$) as a fluorine-containing surfactant (concentration of surfactant: 1.6 % by weight). Further thereto were added 5 kg of HFP monomer (liquid) and then a gaseous TFE/HFP monomer mixture (TFE:HFP = 91.2:9.8 (% by mole)), followed by gradually heating to 95°C with stirring. The inside pressure of the autoclave was increased to 1.5 MPaG at 95°C. Then 3.5 kg of an aqueous solution of ammonium persulfate (10 % by weight) as an initiator was introduced to initiate reaction. A gaseous TFE/HFP monomer mixture having the same proportion as above was supplied continuously to maintain the pressure of 1.5 MPaG. Thirty minutes after, the stirring was stopped and un-reacted TFE and HFP monomers were collected to obtain 31.4 kg of FEP dispersion having a solid polymer content of 4.5 % by weight.

[0095] A part of the dispersion was coagulated with nitric acid to obtain a white powder. The obtained FEP was one comprising TFE:HFP = 89.9:10.1 (mole ratio), and MFR could not be measured. An amount of

HFP of the FEP was 14.5 % by weight.

[0096] Then the autoclave used above was previously evacuated, and was charged with 30 kg of deaerated distilled water and 1 kg of FEP dispersion containing FEP seed particles obtained above (concentration of surfactant: 550 ppm). Further the autoclave was charged with 18.1 kg of HFP monomer (liquid) and then a gaseous TFE/HFP monomer mixture (TFE:HFP = 91.2:9.8 (mole ratio)), followed by gradually heating to 95°C with stirring. The inside pressure of the autoclave was increased to 4.2 MPaG at 95°C.

[0097] Then 0.1 kg of an aqueous solution of ammonium persulfate (10 % by weight) was introduced to initiate reaction. Immediately after starting of the reaction, an aqueous solution of ammonium persulfate (10 % by weight) was continuously introduced at 1.1 g/min till completion of the reaction. Also after starting of the reaction, a gaseous TFE/HFP monomer mixture having the same proportion as above was supplied continuously so that the pressure of a reaction system could be maintained at 4.2 MPaG. Polymerization was continued until a solid polymer content reached 20 % by weight. A reaction time was 60 minutes.

[0098] Then un-reacted TFE and HFP monomers were collected and a latex was removed.

[0099] The FEP latex was coagulated with nitric acid to obtain a white powder. An amount of FEP after drying was about 7.5 kg.

[0100] A ratio (mole ratio) of TFE:HFP of the obtained FEP was 90.3:9.7, and MFR was 18.4 g/10 min. A proportion of HFP in FEP was 13.2 % by weight.

[101] Example 2

A FEP dispersion containing FEP seed particles was prepared in the same manner as in Example 1, and then the autoclave was previously evacuated, and was charged with 30 kg of deaerated distilled water and

1 kg of the FEP dispersion. Further the autoclave was charged with 6.9 kg of HFP monomer (liquid), 0.2 kg of perfluoropropylvinylether and a gaseous TFE/HFP monomer mixture (TFE:HFP = 91.6:8.4 (mole ratio)), followed by gradually heating to 95°C with stirring. The inside pressure of the autoclave was increased to 4.2 MPaG at 95°C.

[102] The same procedures as in Example 1 were carried out from starting of the reaction to stopping of the reaction except that an initially charged amount of the polymerization initiator was 80 g, a continuously introduced amount of the polymerization initiator was 0.9 g/min and 20 g of perfluoropropylvinylether was added at the time when a solid polymer content during the reaction reached 5 % by weight, 10 % by weight and 15 % by weight, respectively so that the proportion of produced FEP became constant. After 50-minute polymerization, unreacted TFE, HFP and perfluoropropylvinylether were collected and a latex was removed.

[103] The FEP latex was coagulated with nitric acid to obtain a white powder. An amount of FEP after drying was about 8.0 kg.

[104] A ratio (mole ratio) of TFE:HFP:perfluoropropylvinylether of the obtained FEP was 91.9:7.7:0.4, and MFR was 24.3 g/10 min. A proportion of HFP in FEP was 12.0 % by weight.

[105] Comparative Example 2

A FEP dispersion containing FEP seed particles was prepared by using ammonium perfluorooctanoate in the same manner as in Comparative Example 1, and then the autoclave was previously evacuated, and was charged with 30 kg of deaerated distilled water and 1 kg of the FEP dispersion. Further the autoclave was charged with 6.9 kg of HFP monomer (liquid), 0.2 kg of perfluoropropylvinylether and a gaseous TFE/HFP monomer mixture (TFE:HFP = 91.6:8.4 (mole ratio)), followed by gradually heating to 95°C with stirring. The inside pressure of the autoclave was increased to 4.2 MPaG at 95°C.

[106] The same procedures as in Example 1 were carried out from starting of the reaction to stopping of the reaction except that an initially charged amount of the polymerization initiator was 80 g, a continuously introduced amount of the polymerization initiator was 0.9 g/min and 20 g of perfluoropropylvinylether was added at the time when a solid polymer content during the reaction reached 5 % by weight, 10 % by weight and 15 % by weight, respectively so that the proportion of produced FEP became constant. After 50-minute polymerization, unreacted TFE, HFP and perfluoropropylvinylether were collected and a latex was removed.

[107] The FEP latex was coagulated with nitric acid to obtain a white powder. An amount of FEP after drying was about 7.7 kg.

[108] A mole ratio of TFE:HFP:perfluoropropylvinylether of the obtained FEP was 91.5:8.1:0.4, and MFR was 23.5 g/10 min. A proportion of HFP in FEP was 11.5 % by weight.

[109]

[Effect of the Invention] According to the preparation process of the present invention, a latex containing FEP particles particularly having a high content of HFP as compared with the case where a conventional general-purpose fluorine-containing surfactant such as ammonium perfluorooctanoate is used can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317003

(P2002-317003A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	Z 4 F 0 7 0
214/22		214/22	4 J 0 1 1
214/24		214/24	4 J 1 0 0
214/26		214/26	
214/28		214/28	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

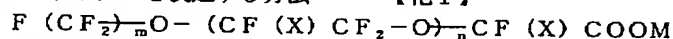
(21) 出願番号	特願2001-121552 (P2001-121552)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成13年 4 月19日 (2001. 4. 19)	(72) 発明者	丸谷 由輝 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	浅野 道男 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(74) 代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素重合体ラテックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形品の機械的特性に優れた含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法



(式中、Xはフッ素原子または直鎖状または分岐鎖状の低級パーフルオロアルキル基；-COOMはカルボン酸塩；mは3～10の整数；nは0～2の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴

を提供する。

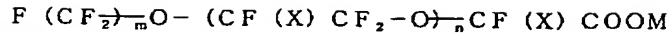
【解決手段】 式 (I) :

【化1】

とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法、それから得られるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロエラストマーからなる成形材料、およびディスパーション。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：



(式中、Xはフッ素原子または直鎖状または分岐鎖状の低級パーフルオロアルキル基；-COOMはカルボン酸塩；mは3～10の整数；nは0～2の整数)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法。

【請求項2】 前記-COOMで示されるカルボン酸塩が、アルカリ金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアミン塩である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記含フッ素オレフィンが、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンおよび/またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)であり、得られる含フッ素重合体がテトラフルオロエチレン系共重合体である請求項1または2記載の製造方法。

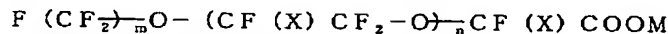
【請求項4】 請求項1または2記載の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を水性媒体に対して0.001～5.0重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 前記含フッ素オレフィンが、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンまたはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の2元もしくは3元以上の混合系であり、得られる含フッ素共重合体がフルオロエラストマーである請求項1または2記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1または2記載の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を水性媒体に対して0.001～20.0重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 前記含フッ素オレフィンがテトラフルオロエチレンであり、得られる含フッ素重合体がポリテトラフルオロエチレンである請求項1または2記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1または2記載の含フッ素界面活性剤の少なくとも1種を水性媒体に対して0.001～0.5重量%の量で重合開始時に添加して乳化重合を開始する請求項7記載の製造方法。



【0007】(式中、Xはフッ素原子または直鎖状または分岐鎖状の低級パーフルオロアルキル基；-COOMはカルボン酸塩；mは3～10の整数；nは0または1)で表される含フッ素界面活性剤の少なくとも1種の存在下に水性媒体中で、含フッ素オレフィン単独で、または含フッ素オレフィンと他のモノマーとを乳化重合することを特徴とする含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0008】前記-COOMで示されるカルボン酸塩と

【化1】

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスから含フッ素重合体粒子を凝析または凝集して得られる含フッ素重合体粉末。

【請求項10】 請求項1～8のいずれかに記載の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の含フッ素界面活性剤の存在下に水性媒体中で含フッ素オレフィンを乳化重合する含フッ素重合体ラテックスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、含フッ素オレフィンをモノマーとして水性分散液中で乳化重合して含フッ素重合体ラテックスを製造する場合、重合系に界面活性剤(乳化剤)を存在させることが必須であり、各種の界面活性剤が提案され使用されている。

【0003】こうした界面活性剤が、得られる含フッ素重合体の種々の特性、たとえば粉体特性や成形品の機械的特性に影響を及ぼすことが知られている(特開昭52-52984号公報、特開昭57-164199号公報、特開平11-246607号公報、特開平11-512133号公報など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の含フッ素界面活性剤を使用して、含フッ素オレフィンの乳化重合を行ない、成形品の機械的特性に優れる含フッ素重合体材料を与える含フッ素重合体ラテックスを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、式(I)：

【0006】

【化2】

しては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩または低級アルキルアミン塩が好ましい。

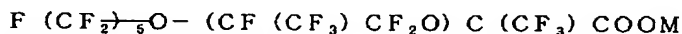
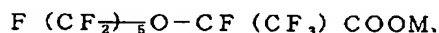
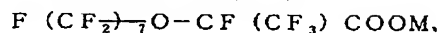
【0009】乳化重合に供する含フッ素オレフィンとしてはテトラフルオロエチレン(TFE)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)および/またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)があげられ、含フッ素共重合体がTEF系共重合体(以下、「FEP」と総称する)ラテックスの製造に好適である。

【0010】FEPは、TFEの単独重合体であるポリ

テトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」という）に匹敵する耐熱性、耐薬品性、電気特性を有し、かつPTFEにはみられない熔融流動性を有するところから圧縮成形、押出成形、射出成形、流動浸漬塗装などの熔融加工法によって加工することができ、広範な用途に使用されている。

【0011】他の好ましい含フッ素オレフィンとしてはTFEがあげられ、本発明の製造方法はTFEの単独重合体であるPTFEラテックスの製造にも好適である。

【0012】なお、本発明でいうPTFEには、TFEの単独重合体のみならず、熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重合させて変性した変性PTFEも含む。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、パーフルオロ（アルコキシビニルエーテル）、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどがあげられる。共単量体の共重合割合はその共単量体の種類によって異なるが、共単量体としてたとえばパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）またはパーフルオロ

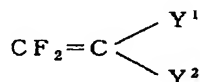


【0017】（式中、Mはスルホン酸塩を構成するアルカリ金属、アンモニウムイオン、低級アルキルアミンなど）。

【0018】本発明の製造方法で重合する単量体である含フッ素オレフィンとしては、式（1）：

【0019】

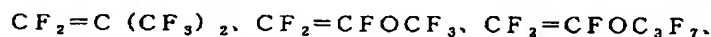
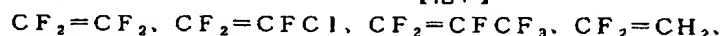
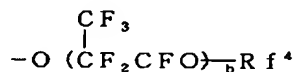
【化4】



【0020】【式中、Y¹はF、Cl、HまたはCF₃；Y²はF、Cl、H、Rf³（Rf³は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基）または

【0021】

【化5】



ルコキシビニルエーテル）を用いる場合には、通常2重量%まで、好ましくは0.01～1重量%の量で共重合させればよい。

【0013】前記含フッ素界面活性剤の添加は、FEPの場合は重合開始時に、水性媒体に対し0.001～5.0重量%、好ましくは0.01～2.0重量%添加することが好ましい。PTFEの重合の場合は重合開始時に、水性媒体に対し0.001～0.5重量%、好ましくは0.01～0.3重量%添加することが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、前記式（I）で示される特定の含フッ素界面活性剤を使用する点に特徴がある。

【0015】本発明で特に好ましい含フッ素界面活性剤としては、つぎのものが例示できるが、これらのみに限定されるものではない。

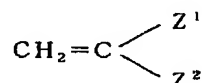
【0016】

【化3】

【0022】（Rf⁴は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、bは0または1～5の整数）で示される単量体、または式（2）：

【0023】

【化6】



【0024】【式中、Z¹はF、H、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のパーフルオロアルキル基；Z²はH、Cl、炭素数1～6のアルキル基または-(CF₂)_d-Z³（dは1～10の整数、Z³はFまたはH）で示される単量体などがあげられ、これらのうちの1種または2種以上が重合に供される。

【0025】式（2）で示される単量体の具体例としては

【0026】

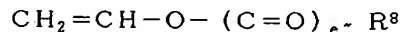
【化7】

【0027】などが好ましくあげられる。

【0028】式(3)で示される単量体の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ などを好ましくあげることができる。

【0029】本発明においては、これらの含フッ素オレフィンを単独重合して、または含フッ素オレフィン同士を共重合して、さらにはエチレン性不飽和非フッ素単量体と共重合することができる。

【0030】エチレン性不飽和非フッ素単量体としては、たとえば式：

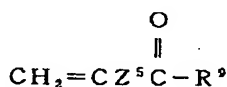


(式中、 R^8 は炭素数1~17の脂肪族基、炭素数3~17の脂環式基、炭素数1~20のフルオロアルキル基、 e^- は0または1である)で示されるアルキルビニルエーテルまたはビニルエステルがあげられ、具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、ヒバリン酸ビニルエステル、パーサチン酸ビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルエステルなどがあげられる。

【0031】さらに式：

【0032】

【化8】



【0033】(式中、 Z^5 はH、Cl、F、 CH_3 、 CF_3 ； R^9 はH、Cl、F、炭素数1~17の脂肪族基、炭素数3~17の脂環式基または炭素数1~20のフルオロアルキル基)で表わされる化合物があげられ、具体例としては、イソブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル- α -フルオロアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロペンチル- α -トリフルオロメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15, 15-ノナコサフルオロペンタデシルアクリレート、オクチル- α -クロロアクリレート、オクタデシルアクリレートなどがあげられる。

【0034】また、式：



(式中、 Z^6 は塩素原子または炭素数1~8のアルコキシ基を示す)で示される化合物も使用でき、具体例としてはたとえばアリルクロライド、アリルメチルエーテル、アリルイソプロピルエーテル、アリルオクチルエーテルなどがあげられる。

【0035】またそのほかに、スチレンおよびスチレン誘導体、マレイン酸ジアルキルエステル類などもあげられる。

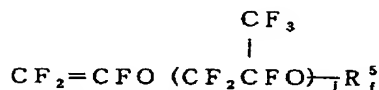
【0036】さらにまた、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、チオール基などのW O 95/33782号パンフレット記載の官能基を有する含フッ素または非フッ素単量体も共重合可能である。

【0037】本発明で得られる含フッ素重合体の好ましい構造は、含フッ素オレフィンとしてテトラフルオロエチレン(TFE)またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)を主成分とするものとフッ化ビニリデン(VdF)を主成分とするものと2つに大別できる。すなわち、その第1のグループは、TFEまたはCTFEを必須成分とし、さらに必要に応じて前記他の共重合可能な単量体を共重合してえられる含フッ素重合体である。

【0038】前記の重合体において他の共重合可能な単量体として特に好ましいものは、VdF、HFP、ヘキサフルオロイソブテン、式：

【0039】

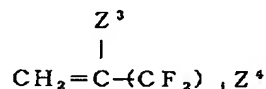
【化9】



【0040】(式中、 R^5 は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基； j は0または1~5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル(PAVE)類および式：

【0041】

【化10】



【0042】(式中、 Z^3 はHまたはF； Z^4 はHまたはF； i は1~10の整数)で示される含フッ素オレフィンおよびエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどが好ましい。特にHFPおよびPAVEが好ましい。

【0043】TFEまたはCTFEを主成分とする含フッ素重合体のさらに詳しい具体例としては、TFEの単独重合体(PTFE)、TFEとHFP、要すればさらに少量のPAVEとの共重合体(FEP)、TFEとPAVE(10モル%以下)との共重合体(PFA)、TFEまたはCTFEとエチレン、さらに必要に応じて共

重合可能な含フッ素オレフィンとの共重合体(E(C)TFE)、TFEとプロピレンを共重合したエラストマー状の共重合体、TFEとパーフルオロビニルエーテル類(15モル%以上)を共重合したエラストマー状の共重合体などが好ましくあげられる。

【0044】そのなかでのPFA系共重合体としては、詳しくはTFE95~99.7モル%と式:



(式中、Rf¹²は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基)で示されるパーフルオロビニルエーテル0.3~5.0モル%の共重合体が好ましい。

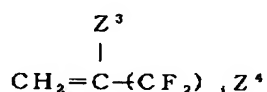
【0045】またFEPとしては、詳しくはTFE89.5~96.7モル%、HFP3.3~10.5モル%、PAVE0~2.0モル%の共重合体が好ましい。

【0046】FEPラテックスの製造方法としては、まず小粒子径のFEPのシード粒子を作製しておき、このシード粒子が分散している水性重合媒体中で、上記のFEP組成を目指してさらに乳化重合を行なうシード重合法が好ましい。シード重合を行なうメリットは、シード粒子の粒子径およびラテックスの重量%から最終生成物であるFEPラテックスに存在している粒子数が特定できるため、FEPを製造する上でラテックス中の粒子径を制御できる点にある。

【0047】またE(C)TFE系共重合体としては、TFEまたはCTFE30~70モル%、エチレン30~70モル%、および必要に応じて使用する第3成分の含フッ素オレフィン0~15モル%の共重合体が好ましい。第3成分としての含フッ素オレフィンとしては、

【0048】

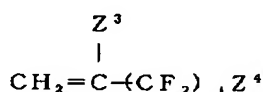
【化11】



【0049】(式中、Z³はHまたはF; Z⁴はHまたはF; iは1~10の整数)で示される含フッ素オレフィン、パーフルオロビニルエーテル類、HFP、ヘキサフルオロイソブチレンなどが用いることができ、特に

【0050】

【化12】



【0051】(Z³、Z⁴およびiは前記と同じ)、ヘキサフルオロイソブチレンなどが好ましい。

【0052】TFEを主成分とするエラストマー状の共重合体の1つは、TFEが40~70モル%およびプロピレン30~60モル%からなる共重合体である。また、これらの他に共重合可能な成分たとえば、VdF、HFP、CTFE、パーフルオロビニルエーテル類などを20モル%以下含むこともできる。

【0053】もう1つのエラストマー状重合体は、TFEとパーフルオロビニルエーテル類とからなる重合体であって、TFE40~85モル%、式:

【0054】

【化13】



【0055】(式中、Rf⁵は炭素数1~6のパーフルオロアルキル基; jは0または1~5の整数)で示されるパーフルオロビニルエーテル類15~60モル%の重合体である。

【0056】本発明の製造方法で製造する好ましい含フッ素重合体の第2のグループは、VdFを主成分とする重合体である。

【0057】すなわち、VdFを必須成分とし、さらに必要に応じて他の単量体を共重合してえられる共重合体であって、VdFを40モル%以上含有する含フッ素重合体である。

【0058】このVdF系重合体において他の共重合可能な単量体としては、TFE、CTFE、HFP、ヘキサフルオロイソブテンおよびパーフルオロビニルエーテル類などが好ましい具体例である。

【0059】VdFを主成分とする含フッ素重合体の具体例として、VdFの単独重合体(PVdF)、VdFとTFEとの共重合体、VdFとHFPとの共重合体、VdFとTFEとHFPとの共重合体、VdFとTFEとCTFEとの共重合体などが好ましくあげられる。

【0060】また、VdFを主成分とするこれらの含フッ素重合体は、共重合するほかの単量体成分の有無、種類や組成比を種々選択することにより樹脂状またはエラストマー状の重合体とすることができる。

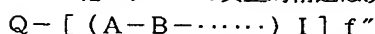
【0061】そのなかでも好ましい樹脂状のVdF系重合体の具体例としては、VdF/TFE(50~99/1~50モル%比)共重合体、VdF/TFE/HFP(45~99/0~45/1~10モル%比)共重合体、VdF/TFE/CTFE(50~99/0~30/1~20モル%比)共重合体などがあげられる。

【0062】また、VdF系共重合体でエラストマー状となる組成範囲の具体例として、VdFが40~90モル%、TFEが0~30モル%、HFPが10~50モル%の共重合体が好ましくあげられる。

【0063】さらに含フッ素重合体の具体例として、特公昭61-49327号公報に記載されているような含フッ素セグメント化ポリマーも含まれる。

【0064】この含フッ素セグメント化ポリマーとは、基本的に、炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖

セグメント（ただし、そのうちの少なくとも１種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである）を必須構成成分としてなる。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも２種のポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも１種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである）からなる連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分としてなるものである。すなわち、含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式：



〔式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、 \cdots はそれぞれポリマー鎖セグメント（ただし、そのうちの少なくとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである）、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、 f'' はQの結合手の数を表わす〕で表わすことができる。

【0065】本発明で得られる含フッ素重合体の分子量は、重合体の種類、用途、使用方法により、好適な範囲が異なり特に限定されないが、たとえば成形用途では、一般的には、含フッ素重合体自身の機械的強度の点からあまり低いものは好ましくなく、通常数平均分子量として2000以上、特に5000以上程度が好ましい。また、成形性の点からあまり高いものは好ましくなく、通常100000以下、特に75000以下程度が好ましい。

【0066】さらにまた、含フッ素重合体の具体例のなかで前記のTFEを主成分とする樹脂状の共重合体、たとえばPFA、FEP、ETFEのような溶融加工が可能な含フッ素重合体の場合、そのメルトフロー値は含フッ素重合体の種類によっては定められた測定温度（たとえばPFA、FEPでは372℃、ETFEでは300℃）、荷重（たとえば7kg）において $0.01 \times 10^{-2} \sim 50 \times 10^{-2} \text{ ml/sec}$ 、好ましくは $0.05 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2} \text{ ml/sec}$ 、特に好ましくは $0.1 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2} \text{ ml/sec}$ である。

【0067】また、TFEを主成分とするエラストマー状の重合体、VdFの単独重合体およびVdF、TFE、HFPまたはCTFEの１種以上からなる樹脂状またはエラストマー状の重合体などのようなDMFやTHFなどの溶剤に可溶な含フッ素重合体の場合、たとえばGPCによるポリスチレン換算の分子量測定値で、数平均分子量が2000～1000000、好ましくは5000～750000、特に好ましくは10000～500000のものが好ましい。

【0068】また、TFEの単独重合体（PTFE）の場合、オリゴマー状のものから通称低分子量PTFEと称されている分子量2000～100万程度のもの、さらに溶融加工できないような高分子量体を含む。高分子

量PTFEの場合の分子量は特定できないが、約100万～1000万、最大2000万程度のものまで製造できる。

【0069】本発明の含フッ素重合体ラテックスは、乳化重合法で製造する。

【0070】乳化重合で使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用される。具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤；またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩基塩などの有機系開始剤があげられる。また、公知の油溶性開始剤も同様に使用できる。

【0071】本発明の特徴は、乳化重合時の界面活性剤（乳化剤）として前記式(I)の含フッ素界面活性剤を使用する点にある。使用量は重合溶媒（水性媒体）に対し、合計添加量で0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%程度である。

【0072】また要すれば、ハイドロカーボン系のアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の界面活性剤も併用できる。

【0073】さらに必要に応じて、公知の連鎖移動剤、pH緩衝剤、pH調整剤などを使用することもできる。

【0074】連鎖移動剤としては、たとえばイソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、tert-ブタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、フルオロカーボンヨウ化物（たとえば CF_2I_2 、 CF_3I 、 $\text{I}-(\text{CF}_2)_4-\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ など）などを用いることができる。

【0075】本発明の乳化重合条件は、目的とする含フッ素重合体の種類や組成、重合開始剤などによって適宜選択され、通常反応温度は-20℃～150℃、好ましくは5～100℃、重合圧力は10MPaG以下、好ましくは5MPaG以下である。

【0076】また本発明の含フッ素重合体ラテックスの製造において各成分（特に単量体、開始剤、連鎖移動剤の各成分）についての重合槽への仕込み方法に、特に制限はなく、使用される各種成分の全量を重合の最初から仕込む方法、または成分の一部または全部を連続的または分割的に逐次重合槽に仕込む方法によって行なってもよい。

【0077】本発明の製造方法で得られる含フッ素重合体ラテックスは、数平均粒子径が約0.01～1μm、好ましくは0.01～0.7μmの含フッ素重合体粒子を約10～40重量%、好ましくは20～40重量%の

濃度で含むラテックス（水性乳濁液）であり、粒子の分散乳化状態は安定したものである。

【0078】またFEPにおいては、従来使用している汎用の乳化剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどを使用して得られるFEPラテックスよりも、本発明の製造方法で得られるFEPラテックスの方が重合体粒子中のHFP含有量が高い。

【0079】凝析または凝集は、従来公知の方法をそのまま採用できる。たとえば、ラテックスに攪拌下に凝析剤（凝集剤）を添加して凝析（凝集）させる方法、ラテックスを凍結・解凍することにより凝析させる方法（凍結凝析法）、ラテックスを機械的に高速攪拌することのみにより凝析させる方法（機械凝析法）、細いノズルからラテックスを噴出させると同時に水を蒸発させる方法（スプレー凝析法）などが好ましく採用される。要すれば、凝集助剤を添加してもよい。乾燥は室温で放置してもよいし、250℃までの加熱状態で乾燥させてもよい。

【0080】本発明はさらに、本発明の製造方法で得られた含フッ素重合体ラテックスを濃縮するか、または分散安定化処理して得られる含フッ素重合体水性分散液、いわゆるディスパージョンにも関する。

【0081】濃縮方法としては公知の方法が採用され、用途（たとえば水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撈水剤など）に応じて、濃度40～60重量%に濃縮される。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるが、その場合はさらに分散安定剤を添加してもよい。そうした分散安定剤としては、本発明で使用する前記界面活性剤や、その他の各種の界面活性剤を添加してもよい。好ましい分散安定剤としてはポリオキシアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、特にポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（たとえばユニオンカーバイド社製のトライトンX-100（商品名））、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（日本油脂（株）製のディスパノールTOC（商品名））、ポリオキシエチレンプロピルトリデシルエーテルなどのポリオキシエチレンエーテル類があげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0082】また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフの長い含フッ素重合体水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤は前記と同じものがあげられる。

【0083】本発明の製造方法で得られるラテックス、粉末、水性分散液は、従来よりフッ素系材料が使用されている塗料、成形用材料などのほか、フィルター材料、フィルム材料、ライニング材料、チューブ材料などとして有用であり、限定されないが具体的にはガasket、パッキン、ろ過膜、軸受材、ケーブル被覆材料、電極用結着剤、撈水剤、ガラスクロス含浸剤、燃料ホース、防振ゴムなどの原料として有用である。

【0084】

【実施例】つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0085】まず最初に、本発明において規定されるMFR値、およびFEP粒子中のHFP組成の測定について説明する。

【0086】(a) MFR値

ASTM-D-1238/JIS-K-7210に準じてKAYNESSメルトインデックステスター、形式4002を用い、約6gの樹脂を372℃±0.5℃に保たれた0.376インチIDシリンダーに投入し、5分間放置して温度が平行状態に達した後、5000gのピストン荷重のもとで直径0.0825インチ、長さ0.315インチのオリフィスを通して押し出した同時期に採取する3回の平均値とした。単位はg/10min。

【0087】(b) HFP組成

NMR分析装置を用いて測定して算出する。

【0088】実施例1

50Lの容積を有する攪拌機付き横形ステンレススチール製オートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水30kg、含フッ素界面活性剤（ $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ ）の10重量%水溶液5kgを仕込んだ（界面活性剤濃度：1.6重量%）。さらにHFPモノマー（液体）5kgを仕込み、ついでガス状TFE-HFP混合モノマー（TFE:HFP=89.2:9.8（重量%））を仕込んで攪拌しながら、95℃まで徐々に温度を上げていった。95℃でオートクレーブ内圧力は1.5MPaGまで昇圧された。開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液（10重量%）3.5kgを仕込み、反応を開始させた。1.5MPaGを維持するように上記と同じ組成のガス状TFE-HFP混合モノマーを連続的に供給した。40分後、攪拌を停止し、未反応のTFEおよびHFPモノマーを回収し、重合体固形分濃度で4.8重量%のFEP分散液を30.5kg得た。この分散液をFEPシード粒子を含むFEP分散液という。

【0089】このFEP分散液の一部を硝酸を用いて凝析し、白色粉末とした。得られたFEPの組成比はTFE:HFP=89.5:10.5（モル比）であり、MFRは測定不能であった。このFEP中のHFP組成は15.3重量%であった。

【0090】ついで上記で使したオートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水30kg、さらに上記で製造したFEPシード粒子を含むFEP分散液1kgを仕込んだ（界面活性剤濃度：550ppm）。さらにHFPモノマー（液体）18.1kgを仕込み、その後ガス状TFE-HFP混合モノマー（TFE:HFP=90.2:9.8（モル比））を仕込み、攪拌しながら95℃まで徐々に温度を上げていっ

た。95℃で4.2MPaGまで昇圧された。

【0091】について過硫酸アンモニウム水溶液（10重量%）0.1kgを仕込み、反応を開始させた。反応開始直後より、過硫酸アンモニウム水溶液（10重量%）を1.1g/分で連続的に反応終了まで追加した。また、反応開始時より、上記と同じ組成のガス状TFE-HFP混合モノマーを反応系の圧力が4.2MPaGに維持できるように連続的に供給した。重合は重合体固形分濃度が20重量%になるまで続けた。反応時間は62分間であった。その後、未反応のTFEおよびHFPモノマーを回収し、ラテックスを取り出した。

【0092】このFEPラテックスを硝酸を用いて凝析し、白色粉体を得た。乾燥後のFEP量は約8.0kgであった。

【0093】得られたFEP中のTFE:HFP（モル比）は89.2:9.8であり、MFRは19.1g/10minであった。このFEP中のHFP組成は13.7重量%であった。

【0094】比較例1

実施例1で使用したオートクレーブと同様のオートクレーブをあらかじめ脱気しておき、ついで脱気した蒸留水30kg、含フッ素界面活性剤としてパーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の10重量%水溶液5kgを仕込んだ（界面活性剤濃度：1.6重量%）。さらにHFPモノマー（液体）5kgを仕込み、ついでガス状TFE-HFP混合モノマー（TFE:HFP=91.2:9.8（モル%））を仕込んで攪拌しながら、95℃まで徐々に温度を上げていった。95℃でオートクレーブ内圧力は1.5MPaGまで昇圧された。開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液（10重量%）3.5kgを仕込み、反応を開始させた。反応系の圧力を1.5MPaGに維持するように上記と同じ組成のガス状TFE-HFP混合モノマーを連続的に供給した。30分後、攪拌を停止し、未反応のTFEおよびHFPモノマーを回収し、重合体固形分濃度で4.5重量%のFEP分散液を31.4kg得た。

【0095】前記分散液の一部を硝酸を用いて凝析し、白色粉末とした。得られたFEPの組成比はTFE:HFP=89.9:10.1（モル比）であり、MFRは測定不能であった。このFEP中のHFP組成は14.5重量%であった。

【0096】について上記で使用したオートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水30kg、さらに上記で製造したFEPシード粒子を含むFEP分散液1kgを仕込んだ（界面活性剤濃度：550ppm）。さらにHFPモノマー（液体）18.1kgを仕込み、その後ガス状TFE-HFP混合モノマー（TFE:HFP=91.2:9.8（モル比））を仕込み、攪拌しながら95℃まで徐々に温度を上げていった。95℃で4.2MPaGまで昇圧された。

【0097】について過硫酸アンモニウム水溶液（10重量%）0.1kgを仕込み、反応を開始させた。反応開始直後より、過硫酸アンモニウム水溶液（10重量%）を1.1g/分で連続的に反応終了まで追加した。また、反応開始時より、上記と同じ組成のガス状TFE-HFP混合モノマーを反応系の圧力が4.2MPaGに維持できるように連続的に供給した。重合は重合体固形分濃度が20重量%になるまで続けた。反応時間は60分間であった。

【0098】その後、未反応のTFEおよびHFPモノマーを回収し、ラテックスを取り出した。

【0099】このFEPラテックスを硝酸を用いて凝析し、白色粉体を得た。乾燥後のFEP量は7.5kgであった。

【0100】得られたFEP中のTFE:HFP（モル比）は90.3:9.7であり、MFRは18.4g/10minであった。このFEP中のHFP組成は13.2重量%であった。

【0101】実施例2

実施例1と同様にしてFEPシード粒子を含むFEP分散液を製造した。ついでオートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水30kg、さらに上記のFEP分散液1kgを仕込んだ。さらにHFPモノマー（液体）6.9kgを仕込み、ついでパーフルオロプロピルビニルエーテル0.2kgを仕込み、その後ガス状TFE-HFP混合モノマー（TFE:HFP=91.6:8.4（モル比））を仕込み、攪拌しながら95℃まで徐々に温度を上げていった。95℃で4.2MPaGまで昇圧された。

【0102】反応の開始から停止までの操作は、重合開始剤の初期仕込み量を80gとし、重合開始剤の連続追加仕込み速度を0.9g/分とし、さらに生成されるFEPの組成を一定にするために反応中の重合体固形分濃度が5重量%、10重量%および15重量%に達した時点でそれぞれパーフルオロプロピルビニルエーテルを20g仕込む以外は実施例1と同様に行なった。重合を50分間行なった後、未反応のTFE、HFPおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルを回収し、ラテックスを取り出した。

【0103】このFEPラテックスを硝酸を用いて凝析し、白色粉体を得た。乾燥後のFEP量は8.0kgであった。

【0104】得られたFEP中のTFE:HFP:パーフルオロプロピルビニルエーテルのモル比は91.9:7.7:0.4でMFR値は24.3g/10minであった。このFEP中のHFP組成は12.0重量%であった。

【0105】比較例2

比較例1と同様にパーフルオロオクタン酸アンモニウムを使用してFEPシード粒子を含むFEP分散液を製造

した。ついでオートクレーブをあらかじめ脱気しておき、その後脱気した蒸留水30kg、さらに上記のFEP分散液1kgを仕込んだ。さらにHFPモノマー（液体）6.9kgを仕込み、ついでパーフルオロプロピルビニルエーテル0.2kgを仕込み、その後ガス状TFE-HFP混合モノマー（TFE:HFP=91.6:8.4（モル比））を仕込み、攪拌しながら95℃まで徐々に温度を上げていった。95℃で4.2MPaGまで昇圧された。

【0106】反応の開始から停止までの操作は、重合開始剤の初期仕込み量を80gとし、重合開始剤の連続追加仕込み速度を0.9g/分とし、さらに生成されるFEPの組成を一定にするために反応中の重合体固形分濃度が5重量%、10重量%および15重量%に達した時点でそれぞれパーフルオロプロピルビニルエーテルを20g仕込む以外は実施例1と同様に行なった。重合を5

0分間行なった後、未反応のTFE、HFPおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルを回収し、ラテックスを取り出した。

【0107】このFEPラテックスを硝酸を用いて凝析し、白色粉体を得た。乾燥後のFEP量は7.7kgであった。

【0108】得られたFEP中のTFE:HFP:パーフルオロプロピルビニルエーテルのモル比は91.5:8.1:0.4でMFR値は23.5g/10minであった。このFEP中のHFP組成は11.5重量%であった。

【0109】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、パーフルオロオクタン酸アンモニウムなどの従来の汎用含フッ素界面活性剤を使用した場合に比して特にHFP含有量の高いFEP粒子のラテックスが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームコード(参考)
C08F 216/14		C08F 216/14	
C08J 3/16	CEW	C08J 3/16	CEW
// C08L 27:12		C08L 27:12	
(72)発明者 笠井 俊二		Fターム(参考)	4F070 AA23 AA24 AA25 AB16 DA39
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン			DC12
工業株式会社淀川製作所内			4J011 KA02 KA07
(72)発明者 市川 賢治			4J100 AC24P AC26P AC27P AC27Q
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン			AC31P AE35Q CA01 CA04
工業株式会社淀川製作所内			CA05 EA07 FA02 FA20 FA30
			JA01